

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/022627 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 63/08, 18/42 郎 (ENDO, Toshio) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県 大竹市 玖波 4-1 3-5 Hiroshima (JP). 大谷 喜作 (OTANI, Kisaku) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県 大竹市 玖波 1-3-8 Hiroshima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011148
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 1 日 (01.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 吉川 俊雄 (YOSHIKAWA, Toshio); 〒534-0024 大阪府 大阪市 都島区 東野田町 4 丁目 9 番 1 9 号 村浜ビル 6 階 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-258018 2002 年 9 月 3 日 (03.09.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-0905 大阪府 堺市 鉄砲町 1 番地 Osaka (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 遠藤 敏

(54) Title: LIQUID CARBOXY-CONTAINING POLYESTER OLIGOMER, WATER-COMPATIBLE POLYURETHANE RESIN, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 液状カルボン酸基含有ポリエステルオリゴマー及び水性ポリウレタン樹脂及びその製造方法

(57) Abstract: A carboxy-containing polyester polyol which is obtained by polymerizing ϵ -caprolactone by ring-opening polymerization with a compound represented by the formula (1): $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{COOH})\text{RCH}_2\text{OH}$ (1) (wherein R is C_2 or higher alkyl) and which has a number-average molecular weight of 550 to 950 and is liquid at ordinary temperature. This polyol can give a water-compatible polyurethane resin which is excellent in the preservation of a working atmosphere during handling and application and has excellent drying properties after application, and which has homogeneity and excellent stability and is useful in a wide range of applications such as a binder for coating materials, printing inks, etc. and an adhesive. By the production process, a water-compatible polyurethane resin which is excellent in the preservation of a working atmosphere and drying property and is homogeneous and stable can be easily produced.

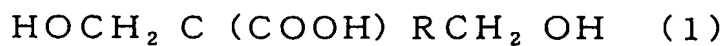
[続葉有]

WO 2004/022627 A1



(57) 要約:

本発明は、式 (1) :



(式中Rは、 C_2 以上のアルキル基である。)

で表される化合物への ϵ -カプロラク톤の開環重合で得られる数平均分子量550～950の常温液状のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを提供することができる。これにより、取扱い及び塗布時の作業環境性及び塗布する際の乾燥性に優れ、かつ均一で安定性にも優れており、塗料、印刷インキ用などのバインダー、接着剤等幅広い用途に有用な水性ポリウレタン樹脂を得ることができる。また、本発明の製造方法により、作業環境性、乾燥性に優れ、かつ均一で安定な水性ポリウレタン樹脂を容易に製造することができる。

明細書

液状カルボン酸基含有ポリエステルオリゴマー及び水性ポリウレタン樹脂及びその製造方法

技術分野

本発明は水性ポリウレタン樹脂及びその製造方法に関する。詳しくは、塗料、バインダー、接着剤等の用途に有用な水性ポリウレタン樹脂及びその製造方法に関するものである。

背景技術

従来より水性ポリウレタン樹脂は、柔軟性、機械的物性、接着性等が優れていることから塗料、バインダー、接着剤等に利用されており、最近では有機溶媒の大気放出を制限しようとする環境改善の動きからますますその開発、利用が進められている。

これまでに、ポリウレタン樹脂に親水基を導入して水性化する多くの試みがなされており、中でもポリウレタン鎖にカルボン酸塩基を導入したアニオン型樹脂は耐水性が良いことから盛んに検討されている。その製造方法としては、ポリイソシアネート化合物、ポリオール及びジメチロールプロピオン酸のようなカルボキシル基含有ジオールを反応してNCO基末端のウレタンプレポリマーとし、カルボキシル基を塩基性物質で中和し水に分散した後、ポリアミン化合物で鎖延長する方法（特許文献1乃至3参照。）が主にとられている。

しかし、こうした方法においてウレタンプレポリマーを得る際、ジメチロールプロピオン酸は、ポリイソシアネート化合物やポリオール、及びアセトン、メチルエチルケトン等通常の低沸点有機溶媒に対する溶解性が乏しく、無溶媒または低沸点有機溶媒中で反応すると反応系が不均一となりゲル状物を生成しやすい問題があった。またプレポリマー化反応を均一系で行なうためにはジメチロールプロピオン酸を十分溶解しうる溶媒としてジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の高沸点溶媒を使わざるをえず、水性化した後これらの高沸点溶媒の除去が困難なことから最終的に水性樹脂液中に高沸点溶媒が残留する結果となり、

得られる水性ポリウレタン樹脂を塗布する際乾燥性や作業環境を低下させるという問題があった。

一方、ジメチロールアルカン酸への ϵ -カプロラク톤の開環重合で得られるカルボキシル基含有ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させることにより塗布する際の乾燥性や作業環境を低下させることがなく、均一で安定な水性ポリウレタン樹脂を提供すること、及び該水性ポリウレタン樹脂を容易に製造することのできると報告がある（特許文献4および5参照。）が、当該明細書中には、ジメチロールプロピオン酸へのカプロラクトン付加のみが実施例として記載されており、本発明となる式（1） $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{COOH})\text{RCH}_2\text{OH}$ （式中Rは、 C_2 以上のアルキル基である。）で表されるジメチロールアルカン酸へのカプロラクトン付加体に関しては言及されていない。かつ、上記式（1）で表されるジメチロールアルカン酸へのカプロラクトン付加を詳細に検討することで、ある平均分子量範囲で常温で液状になるカルボキシル基含有ポリエステルポリオールが生成可能であることの言及は無い。

（特公昭61-5485号公報、特公平3-48955号公報、特公平4-488号公報、特開平6-313024号公報、特開平8-27243号公報）。

発明の開示

本発明の目的は、常温で液状のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを提供することにより、製造する際の加熱や粉体仕込み作業等の作業環境を悪化させることなく、また、塗布する際の乾燥性や作業環境を低下させることがなく、均一で安定な水性ポリウレタン樹脂を提供すること、及び該水性ポリウレタン樹脂を容易に製造することのできる方法を提供することにある。

発明の概要

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、式（1） $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{COOH})\text{RCH}_2\text{OH}$ （式中Rは、 C_2 以上のアルキル基である。）で表されるジメチロールアルカン酸への ϵ -カプロラク톤の開環重合で得られる数平均分子量550～950の常温液状のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを含むポリオ

ールとポリイソシアネート化合物とを反応させ、分子鎖中のカルボキシル基を塩基性物質で中和することにより、均一で安定な水性ポリウレタン樹脂が得られることを見出し、本発明に至った。

発明の詳細な開示

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明における常温で液状のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールは、式(1) $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{COOH})\text{RCH}_2\text{OH}$ (式中Rは、 C_2 以上のアルキル基である。)で表される化合物への ϵ -カプロラク톤の開環重合で得られる数平均分子量550～950のポリエステルポリオールである。本発明に用いられる、前記式(1)で表される化合物であるジメチロールアルカン酸としては、例えば、前記式(1)中のRがエチル基であるジメチロールブタン酸、Rがプロピル基であるジメチロールペンタン酸などが挙げられ、好ましくはジメチロールブタン酸であり、より好ましくは2, 2-ジメチロールブタン酸である。

前記式(1)で表されるカルボキシル基含有ジオールであるジメチロールアルカン酸への ϵ -カプロラク톤の開環重合させる場合に用いる触媒としては、例えば、テトラエチルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等の有機チタン系化合物、オクチル酸第一スズ、ジブチルスズオキシサイド、ジブチルスズジラウレート、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩等の有機スズ化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ等が挙げられる。

上記触媒の使用量は仕込み原料に対して0～100ppmであることが好ましく、より好ましくは0～50ppmである。ジメチロールブタン酸へのカプロラクトン付加の場合は、無触媒下でもラクトン類の開環反応が進み、100ppm以上では開環反応時間が著しく早くなり、得られた化合物を用いた合成樹脂の耐久性、耐水性などの物性が悪くなるので好ましくない。

前記式(1)で表されるカルボキシル基含有ジオールであるジメチロールアルカン酸への ϵ -カプロラク톤の開環重合の反応温度は60～180℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは70～150℃である。反応温度が60℃

未満ではラクトン類の開環反応が著しく遅く、経済的でない。逆に、180℃以上では分子間脱水反応によるゲル化が起こり、好ましくない。また、反応中は窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気中で合成することが製品の色相等に良い結果を与える。

前記式(1)で表される常温液状のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールの数平均分子量は550～950であることが必要であり、好ましくは550～800であり、より好ましくは600～700である。数平均分子量が550未満および950以上のものでは常温で固体となり、反応器への仕込み作業時等、使用する際、予め加温し一旦当該化合物を溶解する等の工程を踏むことになり、作業上好ましくない。

本発明における水性ポリウレタン樹脂のカルボキシル基の含有量は、目的とする用途に応じて調節することができるが、水性ポリウレタン樹脂固形分の0.4～5重量%であることが好ましい。カルボキシル基の含有量が0.4重量%未満では樹脂の水性化が困難であり、カルボキシル基が5重量%を越えると樹脂の塗膜物性が低下する。

本発明において、前記式(1)で表されるカルボキシル基含有ジオールであるジメチロールアルカン酸を開始剤に用いてε-カプロラク톤を開環重合して得られる数平均分子量550～950のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールと共に、該カルボキシル基含有ポリエステルポリオール以外のポリオールをポリオール成分として用いることができる。本発明における水性ポリウレタン樹脂固形分中のカルボキシル基の含有量は、例えばポリオール成分中に占める前記カルボキシル基含有ポリエステルポリオールの割合を変えることにより調節することができる。

本発明において必要に応じて用いられる前記カルボキシル基含有ポリエステルポリオール以外のポリオールとしては、例えば平均分子量が400～5000程度のポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリエーテルポリオール、ジオールとジカルボン酸との縮合反応で得られる二官能性末端水酸基のポリエチレンアジペート、ポリエチレン・ブチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリプロピレンアジペー

ト、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチレンアジペート、ポリ-3-メチル-1, 5-ペンチレンアジペート、テレフタル酸単独またはイソフタル酸、アジピン酸を併用した1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール等との縮合反応物などや、ポリカプロラクトン、ポリメチルバレロラクトンなどのポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、シリコーンポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィン系ポリオールなどが挙げられる。これらのポリオールは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

更に、必要に応じてエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールなどの短鎖ジオールを前記ポリオール成分と共に用いてもよい。本発明におけるポリイソシアネート化合物としては、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-又はm-フェニレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートの水素添加物などの脂環式ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。これらの中では製造がしやすいこと、水中での樹脂の安定性が良いこと、黄変しないことから脂環式ジイソシアネートが好ましい。これらのポリイソシアネート化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明において、ポリウレタン鎖あるいはウレタンプレポリマー鎖中にカルボキシル基を導入するにあたり、好ましくはジメチロールブタン酸で ϵ -カプロラクトンを開環重合して得られる特定範囲の数平均分子量のポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させることにより、均一でかつ安定な水性ポリウレタン樹脂が得られることを見い出したことに基づくものであり、ポリウレタン鎖あるいはウレタンプレポリマー鎖中のカルボキシル基は、好ましくは

塩基性物質を用いることにより中和される。

本発明において、ポリウレタン鎖あるいはウレタンプレポリマー鎖中のカルボキシル基を中和するのに用いられる塩基性物質としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリプロピルアミン等の3級アミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、アンモニア、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩等が挙げられ、より好ましくは、例えば3級アミン、アルカノールアミンである。上記塩基性物質は、ウレタンプレポリマーのカルボキシル基1当量に対し0.5～1当量の比率で加えることが好ましい。

本発明における水性ポリウレタン樹脂は、公知の方法で製造することができ、その製造方法は特に限定されるものではないが、好ましい製造方法としては、ジメチロールブタン酸を開始剤に用いてε-カプロラク톤を開環重合して得られる数平均分子量550～950のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを含むポリオール成分と、ポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる水溶性ポリウレタン樹脂のカルボキシル基を塩基性化合物で中和して水に分散または溶解し、鎖延長剤で鎖延長させて得られる水性ポリウレタン樹脂の製造方法である。

本発明における水性ポリウレタン樹脂は、公知の方法で製造することができ、その製造方法は特に限定されるものではないが、好ましい製造方法としては、ジメチロールブタン酸を開始剤に用いてε-カプロラク톤を開環重合して得られる数平均分子量550～950のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを含むポリオール成分と、ポリイソシアネート化合物とを反応させ、末端NCO基を有するウレタンプレポリマーとした後、塩基性化合物でカルボキシル基を中和して水に分散または溶解し、鎖延長剤で鎖延長させて得られる水性ポリウレタン樹脂の製造方法である。

本発明における末端NCO基を有するウレタンプレポリマーを鎖延長するために必要に応じて用いられる鎖延長剤としては、ポリアミン化合物であることが好ましく、例えば、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシレンジアミン、イ

ソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、m-キシリレンジアミン、フェニレンジアミン等のジアミン類、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリエチレンポリアミン類、ヒドラジン、ピペラジン及びヒドラジンとアジピン酸やフタル酸とのジヒドラジド化合物等があげられる。また、前記の短鎖ジオールを用いてもよい。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ポリウレタンの末端に水酸基を導入したい場合は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、主鎖中に水酸基を導入したい場合はアミノエチルアミノエタノール等を前記ポリアミン化合物と併用してもよい。

本発明において、末端NCO基を有するウレタンプレポリマーは、無溶媒で反応しそのまま用いても良い。また、後で水を加えて水中油型に乳化分散する操作を容易にするため、少量の低沸点有機溶媒で希釈するかまたは予め少量の低沸点有機溶媒の溶液中で反応してウレタンプレポリマーの粘度を下げてよい。この時、ポリイソシアネート化合物とポリオール成分の当量比を通常NCO/OH=1.1/1~6/1として反応させることが好ましい。

上記ウレタンプレポリマーの反応に用いられる低沸点有機溶媒は、樹脂を水性化した後除去することが好ましいが、除去を容易にするために沸点が100℃以下であることが好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等が挙げられ、より好ましくはアセトン、メチルエチルケトンであり、さらに好ましくはアセトンである。

上記ウレタンプレポリマーの反応は、窒素気流下で無触媒で行なうことが好ましいが、触媒を用いる場合は、例えばジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、ジブチルチンジアセテートなどの有機金属触媒、トリエチレンジアミンなどの第三級アミン触媒などを用いることができる。また、反応温度は、20~120℃の範囲であることが好ましい。一方、反応時間は各段階の反応において、反応温度などにより左右されるため、一概に定めることができないが、1~20時間程度であることが好ましい。

本発明における水性ポリウレタン樹脂の反応において有機溶媒を用いた場合は、その溶媒を除去するためには水の沸点以下、すなわち30~100℃で空気ま

たは窒素ガス等を反応生成液表面または液中に送り込んで溶媒を除く方法、反応容器を減圧にして溶媒を除く方法、薄膜蒸留器を用いる方法等いずれの方法をとることもできる。また、本発明は有機溶媒がほとんど残留しない水性ポリウレタンを得ることをその目的の1つとしているが、少量の有機溶媒の使用が許容される用途においては、水性ポリウレタン樹脂製造時に有機溶媒を用い、そのまま反応生成物中に残留させることもできる。

本発明で最終的に得られる水性ポリウレタン樹脂の固形分は、通常10～70重量%であり、水に分散するポリウレタン粒子の平均粒子径は5 μ m以下であることが好ましい。本発明の水性ポリウレタン樹脂の外観は分散粒子の大きさにより変化し、平均粒子径が小さい場合は蛍光を発する溶液状を呈し、平均粒子径が大きい場合は真白な乳濁状となるが、いずれも経時において安定した性状を保持する。固形分や粘度はその用途に応じ、ポリウレタン分散粒子の大きさを制御することによって調節が可能である。ポリウレタン樹脂中の親水基量を少なくすると分散粒子は大きくなり、親水基量を増すと小さくなる傾向がある。本発明の水性ポリウレタン樹脂の数平均分子量は6,000～500,000であることが好ましく、より好ましくは7,000～300,000であり、さらに好ましくは8,000～150,000である。

本発明における数平均分子量とは、テトラヒドロフラン1重量%にてGPCで測定し、ポリスチレン換算した数値である。本発明の水性ポリウレタン樹脂は各種の塗料、バインダー、接着剤等の用途に適し、そのまま一液で用いることができるが、必要に応じて水性ブロック型イソシアネート硬化剤やNCO基をブロックしない水分散型イソシアネート硬化剤、またはメラミン系硬化剤、ポリアジリジン化合物等を架橋剤として二液を混合して用いることもできる。この際、必要に応じて水性ポリウレタン樹脂に酸化防止剤、紫外線安定剤、着色剤、消泡剤、流動調整剤、撥水剤、充填剤等の各種添加剤を配合しておくこともできる。

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中に部、%と記したものはそれぞれ重量部、重量%を示す。

実施例

実施例 1

反応器にジメチロールブタン酸 1 4 8 部、 ϵ -カプロラクトン 4 5 2 部、そして触媒としてオクチル酸第一錫を濃度 5 p p m になるように仕込み、窒素気流下で攪拌しながら加熱し均一に溶解した後、9 0 °C で 4 時間反応して数平均分子量 6 0 0 のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオール A とする。

実施例 2

反応器にジメチロールブタン酸 1 4 8 部、 ϵ -カプロラクトン 5 5 2 部、触媒としてオクチル酸第一錫を濃度 5 p p m になるように仕込み、実施例 1 と同様にして、数平均分子量 7 0 0 のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオール B とする。

実施例 3

反応器にジメチロールブタン酸 1 4 8 部、 ϵ -カプロラクトン 6 5 2 部、触媒としてオクチル酸第一錫を濃度 5 p p m になるように仕込み、実施例 1 と同様にして、数平均分子量 8 0 0 のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオール C とする。

実施例 4

反応器にジメチロールブタン酸 1 4 8 部、 ϵ -カプロラクトン 7 5 2 部、触媒としてオクチル酸第一錫を濃度 5 p p m になるように仕込み、実施例 1 と同様にして、数平均分子量 9 0 0 のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオール D とする。

比較例 1

反応器にジメチロールブタン酸 1 4 8 部、 ϵ -カプロラクトン 3 5 2 部、触媒としてオクチル酸第一錫を濃度 5 p p m になるように仕込み、実施例 1 と同様にして、数平均分子量 5 0 0 のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオール E とする。

比較例 2

反応器にジメチロールブタン酸 1 4 8 部、 ϵ -カプロラクトン 8 5 2 部、触媒としてオクチル酸第一錫を濃度 5 p p m になるように仕込み、実施例 1 と同様に

して、数平均分子量1000のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオールFとする。

比較例 3

反応器にジメチロールプロピオン酸134部、 ϵ -カプロラクトン366部、触媒としてオクチル酸第一錫を濃度5ppmになるように仕込み、実施例1と同様にして、数平均分子量500のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオールGとする。

比較例 4

反応器にジメチロールプロピオン酸134部、 ϵ -カプロラクトン466部、触媒としてオクチル酸第一錫を濃度5ppmになるように仕込み、実施例1と同様にして、数平均分子量600のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオールHとする。

比較例 5

反応器にジメチロールプロピオン酸134部、 ϵ -カプロラクトン566部、触媒としてオクチル酸第一錫を濃度5ppmになるように仕込み、実施例1と同様にして、数平均分子量700のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオールIとする。

比較例 6

反応器にジメチロールプロピオン酸134部、 ϵ -カプロラクトン666部、触媒としてオクチル酸第一錫を濃度5ppmになるように仕込み、実施例1と同様にして、数平均分子量800のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオールJとする。

比較例 7

反応器にジメチロールプロピオン酸134部、 ϵ -カプロラクトン766部、触媒としてオクチル酸第一錫を濃度5ppmになるように仕込み、実施例1と同様にして、数平均分子量900のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオールKとする。

比較例 8

反応器にジメチロールプロピオン酸134部、 ϵ -カプロラクトン866部、

触媒としてオクチル酸第一錫を濃度 5 p p m になるように仕込み、実施例 1 と同様に、数平均分子量 1 0 0 0 のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを得た。これをポリオール L とする。

表 1 に、実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 8 で得られたポリオール A ～ L の 2 5 ℃ における観測結果を示す。

【表 1】

	実施例				比較例							
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリオール	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
25℃での状態	液状	液状	液状	液状	固体	固体	固体	固体	固体	固体	固体	固体
DMBA または DMPA	DMBA	DMBA	DMBA	DMBA	DMBA	DMBA	DMPA	DMPA	DMPA	DMPA	DMPA	DMPA
分子量	600	700	800	900	500	1000	500	600	700	800	900	1000

DMBA：ジメチロールブタン酸

DMPA：ジメチロールプロピオン酸

実施例 5

反応器にイソホロンジイソシアネート 8 3 . 5 部、数平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレンエーテルグリコール 1 1 1 . 6 部及び実施例 1 で得られたポリオール A 5 4 . 9 部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら 8 0 ℃ で 5 時間反応させ、均一透明な N C O 基末端ウレタンプレポリマーを得た。次いで温度を 5 0 ℃ にしてトリエチルアミン 9 . 2 4 部を加え中和した。これに脱塩水 3 8 3 . 4 部を徐々に加え、水中油型のウレタンプレポリマー分散液とした後、1 0 ℃ でイソホロンジアミン 3 3 . 2 2 部、脱塩水 2 9 9 . 0 部を添加しプレポリマーの鎖延長を行ない、下記試験を行ったところ、固形分 3 0 %、粘度 1 5 0 m P a ・ s / 2 5 ℃、平均粒子径 5 μ m の水性ポリウレタン樹脂を得た。これを 2 5 0 μ m の

間隙でガラス板上に塗布し、80℃で2時間乾燥させ、厚さ約70 μ mの均一透明で柔軟なフィルムを得た。23℃、60%RHに1日間放置後、下記試験方法に基づき、同じ環境で引張り試験を行なった結果、引張り強度48MPa、伸び600%と良好な物性を示した。得られたフィルムをテトラヒドロフランに1%溶解し、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）で分子量を測定した結果、ポリスチレン換算で数平均分子量は31,000であった。

実施例6

反応器にイソホロンジイソシアネート80.6部、数平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール107.6部及び実施例2で得られたポリオールB61.8部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃で5時間反応させ、均一透明なNCO基末端ウレタンプレポリマーを得た。次いで温度を50℃にしてトリエチルアミン8.91部を加え中和した。これに脱塩水382.6部を徐々に加え、水中油型のウレタンプレポリマー分散液とした後、10℃でイソホロンジアミン33.22部、脱塩水299.0部を添加しプレポリマーの鎖延長を行ない、下記試験方法を行った結果、固形分30%、粘度140mPa \cdot s/25℃、平均粒子径5 μ mの水性ポリウレタン樹脂を得た。さらに、実施例5と同様にして均一透明なフィルムを得、得られたフィルムについて下記試験方法を行った結果、引張り強度44MPa、伸び620%と良好な物性を示した。また、得られたポリウレタン樹脂の数平均分子量は43,000であった。

比較例9

反応器にイソホロンジイソシアネート86.7部、数平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール115.8部、及び予め60℃のオープンで1昼夜加温し、液状にした比較例1で得られたポリオールE47.5部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃で5時間反応させ、均一透明なNCO基末端ウレタンプレポリマーを得た。次いで温度を50℃にしてトリエチルアミン9.59部を加え中和した。これに脱塩水384.2部を徐々に加え、水中油型のウレタンプレポリマー分散液とした後、10℃でイソホロンジアミン33.22部、脱塩水299.0部を添加しプレポリマーの鎖延長を行ない、下記試験方法を行った結果、固形分30%、粘度180mPa \cdot s/25℃、平均粒子径5 μ

mの水性ポリウレタン樹脂を得た。実施例5と同様にして均一透明なフィルムを得、得られたフィルムについて下記試験方法を行った結果、引張り強度52 MPa、伸び580%と良好な物性を示した。また、得られたポリウレタン樹脂の数平均分子量は43,000であった。実施例における各物性の測定方法は以下の通りである。

試験方法

(1) 粘度

実施例5、6、比較例9で得られた鎖延長後の水性ポリウレタン樹脂水溶液について、東京計器社EM型回転粘度計を用いて25℃での粘度(mPa・s)を測定した。

(2) 平均粒子径

実施例5、6、比較例9で得られた鎖延長後の水性ポリウレタン樹脂水溶液について、堀場製作所製粘度分布測定装置を使用して平均粒子径(μ m)を測定した。

(3) 機械的物性

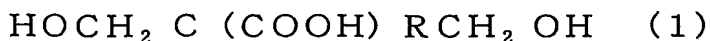
実施例5、6、比較例9で得られたフィルムについて、該フィルムを打ち抜き刃で10×120mmに切断し、JIS K 6301に準拠して、東洋ボールドウィン社製テンシロンUTM-III/100を用い、引張り速度500mm/分において、引張り強度(MPa)、伸び(%)を測定した。

産業上の利用可能性

本発明によって得られた水性ポリウレタン樹脂は、取扱い及び塗布時の作業環境性及び塗布する際の乾燥性に優れ、かつ均一で安定性にも優れており、塗料、印刷インキ用などのバインダー、接着剤等幅広い用途に有用である。また、本発明の製造方法により、作業環境性、乾燥性に優れ、かつ均一で安定な水性ポリウレタン樹脂を容易に製造することができる。

請求の範囲

1. 式 (1) :



(式中Rは、 C_2 以上のアルキル基である。)

で表される化合物への ϵ -カプロラク톤の開環重合で得られる数平均分子量 550～950 の常温液状のカルボキシル基含有ポリエステルポリオール。

2. 前記式 (1) で表される化合物が、ジメチロールブタン酸であることを特徴とする請求項 1 に記載の常温液状のカルボキシル基含有ポリエステルポリオール。

3. 請求項 1 または 2 に記載の常温液状のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを含むポリオール成分とポリイソシアネート化合物とを反応させることにより得られ、分子鎖中に塩基性物質で中和されたカルボキシル基を含有する水性ポリウレタン樹脂。

4. カルボキシル基の含有量が前記水性ポリウレタン樹脂固形分の 0.4～5 重量%であることを特徴とする請求項 3 に記載の水性ポリウレタン樹脂。

5. 前記水性ポリウレタン樹脂の数平均分子量が 6,000～500,000 であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の水性ポリウレタン樹脂。

6. 請求項 1 または 2 に記載の常温液状のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させることにより得られる水性ポリウレタン樹脂のカルボキシル基を塩基性化合物で中和して水に分散または溶解し、鎖延長剤で鎖延長させて得られることを特徴とする水性ポリウレタン樹脂の製造方法。

7. 請求項1または2に記載の常温液状のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを含むポリオール成分とポリイソシアネート化合物とを反応させ末端NCO基を有するウレタンプレポリマーとした後、塩基性化合物でカルボキシル基を中和して水に分散または溶解し、鎖延長剤で鎖延長させて得られることを特徴とする水性ポリウレタン樹脂の製造方法。

8. 請求項6または7に記載の製造方法により得られることを特徴とする水性ポリウレタン樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G63/08, C08G18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G18/42, C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-349915 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Column 1, lines 2 to 7; column 2, lines 24 to 32; column 2, line 47 to column 3, line 16; column 5, lines 40 to 50 (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 September, 2003 (18.09.03)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 63/08, C08G 18/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 18/42, C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-349915 A (ダイセル化学工業株式会社) 1999. 12. 21、第1欄第2-7行、第2欄第24-32 行、第2欄第47行-第3欄第16行、第5欄第40-50行 (フ ァミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
18. 09. 03

国際調査報告の発送日
07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456